



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

209 955

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 35/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01-N/ 2425 058

(22) 13.08.82

(44) 30.05.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;
(72) LUTHARDT, HORST,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;FIESELER, CHRISTINE,DIPL.-BIOL.;
SCHIEWALD, EKKEHARD,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;WIND, MONIKA,DIPL.-AGRAR.-ING.;DD;
KOCHMANN, WERNER,PROF. DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
KRAMER, WILFRIED,PROF. DR. AGR. DIPL.-LANDWIRT;NAUMANN, KURT,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;

(54) FUNGIZIDE MITTEL (II)

(57) Die Erfindung betrifft neue fungizide Mittel, die neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff ω -Halogen-acetophenone der allgemeinen Formel enthalten, in der R Chlor oder Brom, R₁ Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Alkyl, Cyano, Acetamid und n die Zahlen 1 bis 3 bedeuten. Von dieser allgemeinen Formel sind 4-Nitro- ω -halogenacetophenone ausgenommen.
Formel

242505 8

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2207

Fungizide Mittel (II)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fungizid wirksame ω -Halogenaceto-phenone zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen werden bekanntlich im breiten Umfange metallorganische Verbindungen der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure, z. B. Maneb (US-PS 2 504 404, US-PS 2 710 822), Mancozeb (US-PS 2 504 404, BE-PS 996 264) und Zineb (US-PS 2 457 674), verwendet.

Von großer Bedeutung als Fungizide sind neben den Metallsalzen der Dimethyldithiocarbamidsäure die Thiuram-Derivate, z. B. das Tetramethylthiuramdisulfid (US-PS 1 972 961).

Ein Nachteil der Metallsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure besteht darin, daß sie auf Kulturpflanzen phytotoxisch wirken. Weiterhin zeigen die metallorganischen Verbindungen der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure neben einer guten Wirkung gegen *Phytophthora infestans* nur eine mittelmäßige Wirkung gegen *Fusarium culmorum*, *Botrytis cinerea* und *Alternaria*.

tenuis. Tetramethylthiuramdisulfid weist andererseits eine sehr gute Wirkung gegen Botrytis cinerea auf. Die Wirkung gegenüber Phytophthora infestans ist jedoch bei entsprechend niedrigen Aufwandmengen nicht befriedigend.

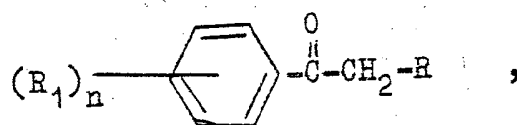
In der JP-PS 7 021 297 und der DD-PS 92 602 wird die fungizide Wirkung von ω -halogenierten Acetophenonen beschrieben. Die darin aufgeführten Verbindungen zeigen jedoch nur eine mittlere Wirkung gegen Phytophthora infestans, Fusarium culmorum, Botrytis cinerea und Alternaria tenuis.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue fungizide Mittel zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Kulturpflanzen mit einem breiten Wirkungsspektrum zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen fungiziden Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R Chlor, Brom, R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Alkyl, Cyan, Acetamid und n die Zahlen 1 bis 3 bedeuten, enthalten.

Von dieser allgemeinen Formel sind 4-Nitrophenacylhalogenide ausgenommen.

Die neuen fungiziden Mittel weisen ein breiteres Wirkungsspektrum und eine höhere fungizide Wirkung als die angeführ-

ten Handelspräparate Maneb und Tetramethylthiuramdisulfid auf. Die erfindungsgemäßen ω -Halogenacetophenone sind sowohl gegen *Phytophthora infestans* als auch gegenüber *Alternaria tenuis*, *Botrytis cinerea* und *Fusarium culmorum* hochwirksam und zeigen eine wesentlich stärkere fungizide Wirkung als bereits bekannte fungizid wirksame ω -Halogenacetophenone.

Die ω -Halogenacetophenone lassen sich nach bekannten Verfahren z. B. durch Halogenierung von Acetophenonen (DD-AS 1 223 824, DD-OS 2 147 527) oder durch Friedel-Crafts-Acylierung mit Säurechloriden herstellen (DD-OS 1 768 624).

Nach diesen Verfahren wurden folgende in Tabelle 1 aufgeführten ω -Halogenacetophenone synthetisiert und auf ihre fungizide Wirkung untersucht:

Tabelle 1

ω -Halogenacetophenone



Verbindung	R	R ₁	Fp (°C)	n _D ²⁵
1	Br	3,4-Cl	58 - 59	
2	Br	4-Cl	96 - 96,5	
3	Br	2-NO ₂ ; 4,5-Cl	139 - 140	
4	Br	3-NO ₂ ; 4-Cl	88 - 90	
5	Br	2-NO ₂		1,5722
6	Br	3-NO ₂	82 - 84	
7	Br	2,4,5-Cl		1,6062
8	Br	2,4-Cl		1,6032
9	Br	2,4-Cl; 5-NO ₂	79 - 81	
10	Cl	3,4-CH ₃	100 - 101	
11	Cl	4-Cl	101 - 102	

242505 8 - 4 -

2207

Verbindung	R	R ₁	Fp (°C)	n _D 25
12	Cl	4,5-Cl	42 - 43	
13	Cl	4-CH ₃ - $\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}$ -NH	213 - 214	
14	Cl	2,4-Cl; 5-NO ₂	82 - 85	
15	Cl	3-NO ₂ ; 4-Br	85 - 87	
16	Cl	2,4-Cl	52 - 54	
17	Cl	3-NO ₂ ; 4-Cl	82 - 83	
18	Cl	3-NO ₂	95 - 97	

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen, wie emulgierbare Konzentrate, Spritzpulver, Pasten und Granulate, überführt werden. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, wie Emulgier- und/oder Dispergiermitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel verwendet werden.

Als feste Trägerstoffe kommen natürliche Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure und Silikate, in Frage.

An Emulgiermitteln seien nichtionogene und anionische Emulgatoren und als Dispergiermittel Sulfitablaugen und Methylcellulose genannt.

AusführungsbeispieleBeispiel 1In vivo Test

Tomatenpflanzen (*Lycopersicum esculentum*) werden mit 0,1 %iger und 0,01 %iger Spritzbrühe behandelt. Nach Antrocknen des Präparatebelages wird mit dem Testpilz *Phytophthora infestans* infiziert. Anschließend werden die Pflanzen bei 20 °C und 96 % relativer Luftfeuchte gehalten. Nach 48 Stunden Inkubationszeit entwickeln sich die infizierten Pflanzen weiter unter normalen Gewächshausbedingungen.

Die Auswertung erfolgt nach 6 Tagen durch Bewertung des prozentualen Blattbefalls mit dem pilzlichen Schaderreger. Der Befall wird in folgenden Boniturnoten erfaßt:

- 1 = kein Bekämpfungserfolg
- 2 = geringer Bekämpfungserfolg
- 3 = mittlerer Bekämpfungserfolg
- 4 = guter Bekämpfungserfolg

Tabelle 2Bekämpfungserfolg gegen *Phytophthora infestans*

Wirkstoff (Verbindung Nr.)	Konzentration (%)	Bekämpfungserfolg
unbehandelte Kontrolle	-	1
Maneb	0,1	4
	0,01	3
4, (3, (1)-Trichlor- 3-nitroacetophenon (bekannt)	0,1	4
	0,01	1
4-Nitro-(1)-brom- acetophenon (bekannt)	0,1	3,7
	0,01	1

Wirkstoff (Verbindung Nr.)	Konzentration (%)	Bekämpfungserfolg
1	0,1 0,01	4 3,7
2	0,1 0,01	4 3,7
3	0,1 0,01	4 3
6	0,1 0,01	4 4
7	0,1 0,01	4 2
8	0,1 0,01	4 4
9	0,1 0,01	4 3
10	0,1 0,01	4 3
11	0,1 0,01	4 3,3
13	0,1 0,01	4 3
14	0,1 0,01	4 3,7
15	0,1 0,01	4 3,7
16	0,1 0,01	4 4

Beispiel 2In vitro Test

Die Testpilze werden auf Agarplatten aufgeimpft, die Wirkstoffkonzentrationen von 0,1 %, 0,01 % und 0,001 % enthalten. Die Auswertung erfolgt nach 10 Tagen durch Bewertung des Pilzwachstums. Das Wachstum wird nach folgenden Boniturnoten erfaßt:

- 1 = keine Wachstumshemmung
- 2 = schwache Wachstumshemmung
- 3 = starke Wachstumshemmung
- 4 = vollständige Wachstumshemmung

242505 8

- 7 -

2207

Tabelle 3Wachstumshemmung von Alternaria tenuis.Botrytis cinerea und Fusarium culmorum

Wirkstoff (Verbindung Nr.)	Konzentration (%)	Fusarium culmorum	Botrytis cinerea	Alternaria tenuis
unbehandelte Kontrolle	-	1	1	1
Tetramethyl- thiuramdisulfid	0,1 0,01 0,001	4 4 3	4 4 4	4 4 3
4-Nitro- ω -brom- acetophenon (bekannt)	0,1 0,01 0,001	4 4 1	4 4 1	4 4 1
4, ω , ω -Trichlor- 3-nitroaceto- phenon (bekannt)	0,1 0,01 0,001	4 4 1	4 1 1	4 3 1
1	0,1 0,01 0,001	4 4 4	4 4 4	4 4 4
2	0,1 0,01 0,001	4 4 4	4 4 4	4 4 4
3	0,1 0,01 0,001	4 4 4	4 4 4	4 4 4
5	0,1 0,01 0,001	4 4 4	4 4 4	4 4 4
6	0,1 0,01 0,001	4 4 3	4 4 3	4 4 4
7	0,1 0,01 0,001	4 4 4	4 4 4	4 4 4
8	0,1 0,01 0,001	4 4 4	4 4 4	4 4 4
9	0,1 0,01 0,001	4 4 1	4 4 1	4 4 4

242505 8

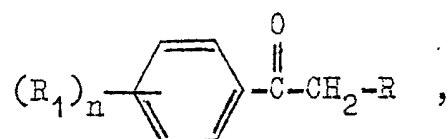
- 8 -

2207

Wirkstoff (Verbindung Nr.)	Konzentration (%)	Fusarium culmorum	Botrytis cinerea	Alternaria tenuis
10	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
11	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
12	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	1	1
13	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
14	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	1	4
15	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	1	4
16	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
17	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4
18	0,1	4	4	4
	0,01	4	4	4
	0,001	4	4	4

Erfindungsanspruch

Fungizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als aktive Substanzen Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R Chlor und Brom, R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Alkyl, Cyan, Acetamid und n die Zahlen 1 bis 3 bedeuten, wobei 4-Nitro- ω -halogenacetophenone von dieser allgemeinen Formel ausgenommen sind, enthalten.